

BEST AVAILABLE COPY

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

REC'D 25 FEB 2003

WIPO

PCT

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0053240
Application Number PATENT-2002-0053240

출원년월일 : 2002년 09월 04일
Date of Application SEP 04, 2002

출원인 : 클라리언트 인터내셔널 리미티드
Applicant(s) CLARIANT INTERNATIONAL LTD

**PRIORITY
DOCUMENT**

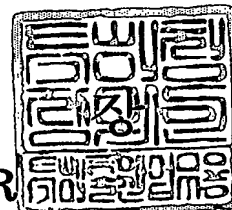
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2002 년 12 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.09.04
【국제특허분류】	C08L
【발명의 명칭】	양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물
【발명의 영문명칭】	Cleaning composition for a positive or negative photoresist
【출원인】	
【명칭】	클라리언트 인터내셔널 리미티드
【출원인코드】	5-1998-080754-2
【대리인】	
【성명】	이병호
【대리인코드】	9-1998-000311-2
【포괄위임등록번호】	1999-023880-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오세태
【성명의 영문표기】	OH,Sae-Tae
【주민등록번호】	680507-1546111
【우편번호】	450-728
【주소】	경기도 평택시 비전2동 동성효성아파트 202동 302호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강덕만
【성명의 영문표기】	KANG,Doek-Man
【주민등록번호】	600208-1090311
【우편번호】	137-948
【주소】	서울특별시 서초구 잠원동 동아아파트 108동 402호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최경수
【성명의 영문표기】	CHOI,Kyung-Soo
【주민등록번호】	721119-1326710

【우편번호】	306-819
【주소】	대전광역시 대덕구 오정동 227-34번지
【국적】	KR
【우선권주장】	
【출원국명】	KR
【출원종류】	특허
【출원번호】	10-2002-0001773
【출원일자】	2002.01.11
【증명서류】	첨부
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이병호 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	12 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	1 건 26,000 원
【심사청구료】	7 항 333,000 원
【합계】	388,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

분자량이 50 내지 2000 이내의 알킬 옥사이드 중합체(a) 0.1 내지 20 중량%와, 디프로필렌글리콜메틸에테르(DPGME) 1 내지 20 중량부, N-메틸피롤리돈(NMP) 10 내지 50 중량부 및 메틸이소부틸케톤(MIBK) 50 내지 90 중량부를 포함하는 유기 용매(b1) 또는 디메틸포름아마이드(DMF) 10 내지 90 중량부와 n-부틸아세테이트 10내지 50 중량부를 포함하는 유기용매(b2) 또는 디메틸아세트아마이드(DMAc) 10 내지 90 중량부와 n-부틸아세테이트 10 내지 50 중량부를 포함하는 유기용매(b3) 중의 어느 하나 80 내지 99.9 중량%로 이루어지는 양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물이 개시된다.

【대표도】

도 1

【색인어】

감광제, 세정

【명세서】**【발명의 명칭】**

양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물{Cleaning composition for a positive or negative photoresist}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 세정용 조성물과 일반 유기용매 세정제를 이용하여 양성 감광제를 세정시의 각각의 빌드업(build-up) 특성을 도시한 그래프이다.

도 2는 본 발명의 세정용 조성물을 이용하여 칼라 감광제를 세정시 감광제 잔류 여부를 나타내는 사진이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 감광제 세정용 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 양성 또는 음성 감광성 내식막 조성물 및 안료를 함유한 음성 감광제 내식막 조성물을 이용하여 미세 회로 가공 공정 중에 감광성 물질과 접촉하는 장비 및 감광성 물질을 코팅하는 기관중 원치 않는 부분에 남아있는 감광성 물질을 제거하는데 사용되는 감광제 세정용 조성물에 관한 것이다.

<4> 감광성 내식막 조성물을 제조하는 방법은 본 분야에 널리 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 미합중국 특허 제3,666,473호, 제4,115,128호 및 제4,173,470호에 기술되어

있다. 이들 조성물은 페놀-포름알데하이드 노블락수지 및 감광성 물질로서, 통상적으로는 치환된 나프토퀴논 디아조 화합물을 포함한다.

- <5> 이러한 감광성 내식막 조성물중 노블락 수지 성분은 알칼리 수용액에 가용성이나 나프토퀴논 감광제는 수지에 대하여 용해속도 억제제로서 작용한다. 그러나, 피복된 기판의 특정부분을 화학선에 노출시킬 경우, 감광제는 방사선 유도된 구조적 변형을 일으키게 되며, 피복층의 노출된 부분은 노출되지 않은 부분보다도 더 용해하기 쉽게 된다.
- <6> 상기 방법으로 제조된 감광성 내식막의 릴리프 패턴(RELIEF PATTERN)은, 예를 들면 반도체 제조 공정중 1 μ m 소형 라인 및 독을 만드는데 사용된다.
- <7> 또한 이러한 소형 회로 제조공정은 포토리소그래픽 기술(photolithography technique)을 사용하여 내식막의 분해력을 증감시킴으로써 회로 밀도를 증가 시킬 수 있다. 이러한 감광성 내식막은 반도체 및 액정표시장치를 제조하는 데에 널리 사용되어 왔다.
- <8> 액정표시장치 중 칼라필터 공정의 감광성 물질 사용 예를 들어 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <9> 칼라필터 공정은 직사각형 모양의 유리 또는 도전성 금속막(이하 '기판'이라 명칭함) 위에 양성 또는 안료를 함유한 음성 감광성 물질을 코팅한 후, 소프트베이크(Soft-bake)하고 노광한 후 현상하여 목적하는 형상의 패턴을 만든다.
- <10> 이와 같은 미세 회로 패턴의 형성과정에서, 기판상에 감광제 막을 형성하면 기판의 가장자리에 형성된 감광제 막은 기판의 중앙에 형성된 감광제막과 비교하여 불균일 하게

되고, 또한 소프트베이크 공정이나 노광공정 중 가장자리의 불균일하게 도포된 감광제 물질로 인한 장비의 오염을 방지하기 위하여 제거할 필요가 있다.

- <11> 물리적 방법으로 코팅된 감광제 막을 제거하는 방법으로는 막을 스크래핑(Scraping)하는 방법이 알려져 있으나, 이러한 방법은 막의 제거가 균일하지 못하고 막에 손상을 입히는 문제점이 있다.
- <12> 화학적 방법으로 감광제 막을 스트리핑(Stripping), 클리닝(Cleaning)하기 위하여 화합물로 감광제 막을 제거하는 방법이 일반적으로 알려져 있다.
- <13> 미국특허 제 4,983,490호는 프로필렌글리콜알킬에테르(PGME)1 내지 10중량부와 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트(PGMEA)1 내지 10중량부로 이루어진 감광제 막 처리액을 개시하고 있다.
- <14> 그러나 이러한 일반적인 화학적 조성물은 주로 양성 감광제에는 뛰어난 세정 능력을 보이거나 안료를 함유하고 있는 음성 감광제에 대하여는 다음과 같은 단점이 있다.
- <15> 안료를 함유하고 있는 음성 감광제는 액정 표시장치 중 칼라필터에 사용되는 감광제로서 그 종류는 검정, 빨강, 파랑, 녹색의 감광제가 사용된다.
- <16> 이러한 안료를 함유한 감광제는 PGME 1 내지 10 중량부와 PGMEA 1 내지 10 중량부로 이루어진 상기 세정제로 세정할 경우 세정 능력이 떨어질 뿐만 아니라 현상 후 세정한 부분과 세정하지 않은 부분의 경계면에 감광제 잔류 물이 남게 된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <17> 본 발명은 안료를 함유한 음성 감광제를 세정 후 소프트베이킹(Soft-bake)하고, 노광하고, 현상 후 세정된 부분과 세정하지 않은 경계면에 감광제 잔류물이 남지 않는 세정용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <18> 본 발명의 다른 목적은 세정 중 감광제 물질이 세정되는 부분과 세정하지 않는 경계면에서 감광제가 세정액에 의하여 원래의 코팅된 두께보다 높게 솟아 오르는, 빌드업(build-Up) 현상이 생기지 않는 세정용 조성물을 제공하는 것이다.
- <19> 본 발명의 또 다른 목적은 감광제막의 세정능력이 우수한 세정용 조성물을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <20> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 분자량이 50 - 2000 이내인 알킬옥사이드(Alkyl oxide)중합체(a) 0.1 내지 20 중량%와 유기용매(b) 80 내지 99.9 중량%로 이루어지는 세정용 조성물을 제공한다.
- <21> 상기의 유기용매(b)는 바람직하게는 메틸이소부틸케톤(MIBK), 디프로필렌글리콜메틸에테르(DPGME) 및 N-메틸피롤리돈(NMP)의 혼합물(b1)이거나, 혹은 디메틸포름아마이드(DMF)와 n-부틸아세테이트의 혼합물(b2)이거나, 혹은 디메틸아세트아마이드(DMAc)와 n-부틸아세테이트의 혼합물(b3)이다.
- <22> 이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- <23> 본 발명의 세정용 조성물은 분자량이 50 내지 2000 이내인 알킬 옥사이드 중합체(a)와, 메틸이소부틸케톤(MIBK), 디프로필렌글리콜 메틸에테르(DPGME) 및 N-메틸피롤리

돈(NMP)로 구성된 유기용매(b1) 또는 디메틸포름아마이드(DMF) 및 n-부틸아세테이트로 구성된 유기용매(b2) 또는 디메틸아세트아마이드(DMAc) 및 n-부틸아세테이트로 구성된 유기용매(b3)의 혼합물이다.

<24> 여기서 조성물 중 바람직한 알킬옥사이드 중합체(a)의 양은 전체 조성물에 대하여 0.1 내지 20 중량%이다. 상기의 중합체의 양이 20 중량%을 초과할 경우에는 소프트베이킹(Soft-bake)공정 중 완전히 휘발되지 않음으로 바람직하지 못하고 0.1% 이하로 혼합되면 코팅된 감광제를 노광 현상 후 세정된 부분과 세정하지 않은 경계면에서 잔류 감광제 물질이 있어 바람직하지 못하다.

<25> 또한 중합체의 분자량이 2000을 초과할 경우에도 완전히 휘발되지 못하는 문제가 있어 바람직하지 못하고. 분자량이 50 미만인 경우에는 코팅된 감광제를 노광 현상 후 세정된 부분과 세정하지 않은 경계면에서 잔류 감광제 물질이 있어 바람직하지 못하다.

<26> 가장 바람직한 알킬옥사이드 중합체는 에틸렌 또는 프로필렌옥사이드 중합체이며, 이 알킬옥사이드 중합체의 양쪽 말단 그룹에는 어떠한 그룹이 치환되더라도 그 성능의 변화는 없다.

<27> 다음으로 알킬옥사이드 중합체(a)와 혼합할 가장 바람직한 유기용매(b)의 조성은 다음과 같다.

<28> (b-1) 바람직한 유기용매 혼합물의 일 예는 디프로필렌글리콜메틸 에테르(DPGME) 1 내지 20 중량부, N-메틸피롤리돈(NMP) 10 내지 50 중량부 및 메틸이소부틸케톤(MIBK) 50 내지 90 중량부로 구성된 유기용매 혼합물이다. 디프로필렌글리콜 메틸에테르(DPGME)의 경우 20 중량부를 초과할 경우, 완전히 휘발하지 않는 특성이 있어 바람직하

지 못하고, 1 중량부 미만일 경우에는 세정력이 떨어져 바람직하지 못하다. N-메틸피롤리돈(NMP)의 경우 10 중량부 이하로 혼합되면 세정력이 급격히 떨어짐으로 바람직하지 않으며 50 중량부 이내로 혼합되는 것이 가장 바람직하다. 메틸이소부틸케톤(MIBK)은 50 중량부 이하로 들어가면 세정력이 떨어져 바람직하지 못하고 90 중량부이내로 혼합되는 것이 가장 바람직하다.

<29> (b-2) 다른 하나의 가장 바람직한 유기용제 혼합물은 디메틸포름아마이드(DMF) 10 내지 90 중량부와 n-부틸아세테이트 10 내지 50 중량부로 구성된 유기용매 혼합물이다.

<30> 여기서 n-부틸아세테이트의 함량이 50 중량부를 초과하거나, 10 중량부 이하인 경우에는 세정능력이 저하되는 문제점이 있다.

<31> (b-3) 또 하나의 가장 바람직한 유기용제 혼합물은 디메틸아세트아마이드(DMAc) 10 내지 90 중량부와 n-부틸아세테이트 10 내지 50 중량부로 구성된 유기용매 혼합물이다.

<32> 여기서 n-부틸아세테이트의 함량이 50 중량부를 초과하거나 10 중량부 이하인 경우에는 세정능력이 저하되는 문제점이 있다.

<33> (b-1), (b-2) 그리고 (b-3) 화합물의 경우 양성 감광제를 세정시 세정되는 부분과 세정되지 않는 부분의 경계면에서 감광제의 코팅 두께가 세정전보다 더 두꺼워지는 빌드업(Build-up) 현상이 없는 뛰어난 능력을 보인다.

<34> 이하에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본원 발명을 더욱 자세히 설명하기로 한다.

<35> <실시예 1>

<36> 370mm × 470mm 유리 기판에 스핀너를 이용하여 양성 감광제인 AZ HKT501을 코팅한 후 DNS EBR장치에 분자량이 300인 알킬옥사이드 중합체 3 중량%와 DMF 80 중량%와 n-부틸아세테이트 17 중량%를 혼합한 조성물을 이용하여 해당 유리판의 주변부 및 이면으로부터 레지스트층을 용해제거한 후 그 결과를 현미경을 이용하여 관찰한 결과 제거되지 않고 남아있는 감광제가 없음을 확인하였다.

<37> <실시예 2>

<38> 제거용제로서 실시예 1의 용제 대신 분자량이 300인 알킬옥사이드 중합체 3 중량%와 DPGME 7 중량%와 NMP 20 중량%와 MIBK 70 중량%를 혼합한 조성물을 이용하여 해당 유리판의 주변부 및 이면으로부터 레지스트층을 용해제거한 후 그 결과를 현미경을 이용하여 관찰한 결과 제거되지 않고 남아있는 감광제가 없음을 확인하였다.

<39> <실시예 3>

<40> DMF 80중량% 대신 DMAc 80중량%를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 하여 그 결과를 이용하여 관찰한 결과, 역시 제거되지 않고 남아 있는 감광제가 없음을 확인하였다

<41> <비교예 1>

<42> 제거용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 30 중량%와 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME) 70 중량%를 혼합한 조성물을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 실험을 행한 후 빌드업 측정결과를 도 1에 표시하였다.

<43> 도 1은 양성 감광제 AZ HKT 501를 기판에 코팅한 후, 실시예 1 및 2에서 제조한 본 발명의 세정용 조성물과 비교예에서의 일반 유기용매 세정제를 이용하여 기판을 코팅한 후의 빌드업(build-up) 특성을 도시한 그래프이다. 도 1에서 볼 수 있는 것처럼 본 발명의 세정용 조성물을 이용하여 세정할 경우에는 세정된 부분과 세정되지 않은 경계면에서 빌드업 현상이 없고 유기용매가 감광제 안으로 침투하여 코팅 두께가 변하는 현상도 일어나지 않음을 알 수 있다.

<44> 도 2는 실시예 1 및 2에서 제조한 본 발명의 세정용 조성물을 이용하여 칼라 감광제를 세정시 감광제 잔류 여부를 나타내는 사진이다. 도 2에서 볼 수 있는 것처럼 JSR 칼라 감광제(R,G,B)를 기판에 코팅한 후, 실시예 1 및 2에서 제조한 본 발명의 세정용 혼합물을 사용하여 세정하여 베이킹하고 현상할 경우 감광제의 잔류물이 전혀 존재하지 않음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<45> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 양성 및 음성감광제 세정용 조성물은 세정력이 매우 뛰어나고 세정 후 잔류물이 남지 않을 뿐 아니라, 세정된 부분과 세정되지 않

1020020053240

출력 일자: 2002/12/23

은 부분의 경계면에서 빌드업 현상이나, 세정액이 코팅된 감광제 안으로 침투하여 코팅 두께를 변화시키는 문제도 없다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

분자량이 50 내지 2000 이내의 알킬 옥사이드 중합체 (a) 0.1 중량% 내지 20중량% 및;

디프로필렌글리콜알킬에테르(DPGME) 1 내지 20 중량부, N-메틸피롤리돈(NMP) 10 내지 50 중량부 및 메틸이소부틸케톤(MIBK) 50 내지 90 중량부를 포함하는 유기용매(b) 80 내지 99.9%로 이루어지는 양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 알킬 옥사이드 중합체가 에틸렌옥사이드 중합체인 양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 알킬 옥사이드 중합체가 프로필렌옥사이드 중합체인 양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물.

【청구항 4】

제 1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 디프로필렌글리콜알킬에테르가 디프로필렌글리콜메틸에테르인 양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물.

【청구항 5】

분자량이 50 내지 2000 이내의 알킬 옥사이드 중합체 (a) 0.1 중량% 내지 20중량%; 및

디메틸포름아마이드(DMF) 또는 디메틸아세트아마이드(DMAc) 10 내지 90 중량부와 n-부틸아세테이트 10 내지 50 중량부를 포함하는 유기용매(b) 80 내지 99.9%로 이루어지는 양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물.

【청구항 6】

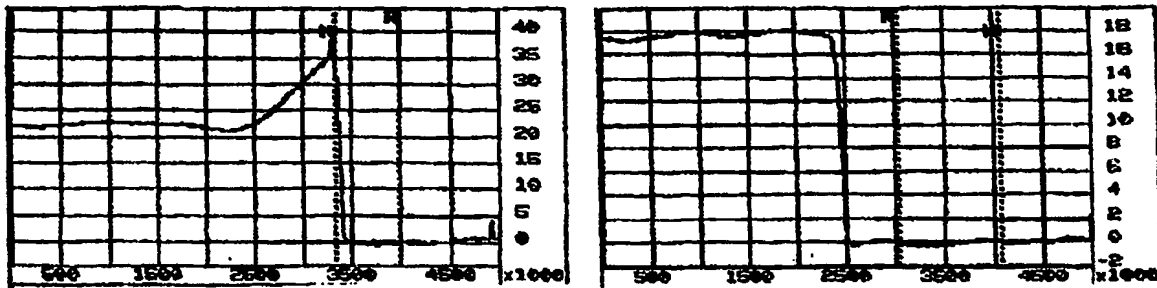
제 5항에 있어서 상기 알킬 옥사이드 중합체가 에틸렌 옥사이드 중합체인 양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물.

【청구항 7】

제 5항에 있어서, 상기 알킬 옥사이드 중합체가 프로필렌 옥사이드 중합체인 양성 또는 음성 감광제 물질 세정용 조성물.

【도면】

【도 1】



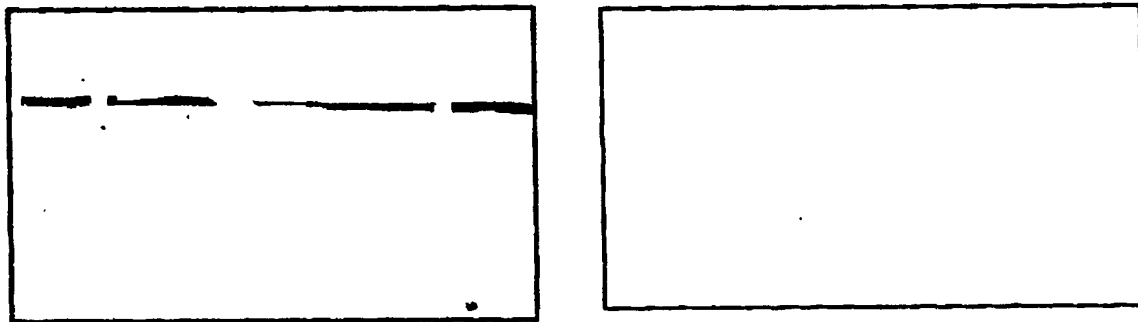
비교예 1 조성물

실시예 1 및 2 조성물

*X 축은 세정된 위치로부터의 거리로 단위는 나노미터(nm).

*Y 축은 감광제 코팅 높이 단위는 0.1mm.

【도 2】



비교예 1 조성물

실시예 1 및 2의 조성물

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.